

Accession Nbr :

1999-205718 [18]

Sec. Acc. CPI :

C1999-060124

Sec. Acc. Non-CPI :

N1999-151515

Title :

Preparation of aryloligoamines used in electroluminescent device, photovoltaic cell or xerography

Derwent Classes :

E19 G08 L03 U11 U14 X26

Patent Assignee :

(FARH) HOECHST AG

(AXIV-) AXIVA GMBH

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH

(AVET) AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG

Inventor(s) :

BECKER H; KREUDER W; NEUMANN U; SPREITZER H


Nbr of Patents :


7


Nbr of Countries :


20


Patent Number :


 DE19738860 A1 19990311 DW1999-18 C07B-043/04 7p *
AP: 1997DE-1038860 19970905


 WO9912888 A1 19990318 DW1999-18 C07C-209/10 Ger
AP: 1998WO-EP05398 19980826
DSNW: JP US
DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

 EP1009731 A1 20000621 DW2000-33 C07C-209/10 Ger
FD: Based on WO9912888
AP: 1998EP-0946429 19980826; 1998WO-EP05398 19980826
DSR: DE FR GB NL

 JP2001515879 W 20010925 DW2001-70 C07C-209/10 23p
FD: Based on WO9912888
AP: 1998WO-EP05398 19980826; 2000JP-0510701 19980826

 US6476265 B1 20021105 DW2002-81 C07C-211/00 #
FD: Based on WO9912888
AP: 1998WO-EP05398 19980826; 2000US-0486867 20000510

 EP1009731 B1 20051109 DW2005-74 C07C-209/10 Ger
FD: Based on WO9912888
AP: 1998EP-0946429 19980826; 1998WO-EP05398 19980826
DSR: DE FR GB NL

 DE59813182 G 20051215 DW2005-82 C07C-209/10
FD: Based on EP1009731; Based on WO9912888
AP: 1998DE-5013182 19980826; 1998EP-0946429 19980826; 1998WO-EP05398 19980826

Priority Details :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1997DE-1038860 19970905; 2000US-0486867 20000510

IPC s :

C07B-061/00 C07B-043/04 C07C-209/10 C07C-211/00 C07C-211/50 C07C-211/57 C07C-211/61 C07C-213/08
C07C-215/82 C07C-217/84 C07D-279/14 C07D-279/22 C09K-011/06 H01B-001/12 H01L-051/30 H05B-033/14

Abstract :

DE19738860 A

NOVELTY - Preparation of aryloligoamines (I) comprises reacting an amine with an activated aromatic and a base at 0-150 deg. C in the presence of a palladium (Pd) component and a phosphane ligand.

USE - (I) are used in electroluminescent devices, dye-sensitized photovoltaic cells and xerography (all claimed), e.g. as hole transfer material.

ADVANTAGE - It is normally more difficult to prepare (I) than aryl monoamines, e.g. only 51 or 41% yield is obtained in tri- or tetra-coupling (compared with 80% in the Ullmann reaction under optimum conditions), which is uneconomical and makes purification more difficult. The present method of direct coupling with primary or secondary amines is simple and gives good yields (e.g. 36-52%). (Dwg.0/0)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 209/10, H01B 1/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/12888 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1999 (18.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05398 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1998 (26.08.98) (30) Prioritätsdaten: 197 38 860.4 5. September 1997 (05.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Inselsbergstrasse 10, D-65929 Frankfurt am Main (DE). KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, D-61479 Glashütten (DE). NEUMANN, Ute [DE/DE]; Südring 1a, D-65795 Hattersheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ARYLOLIGOAMINES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ARYLOLIGOAMINEN (57) Abstract: The invention relates to a method for producing aryloligoamines, characterised in that an amine is reacted with an activated aromatic and a base within a temperature range from 0 and 150 °C in the presence of a palladium constituent and a phosphane ligand. The inventive method is easy to carry out and produces high yields. (57) Zusammenfassung Ein Verfahren zur Herstellung von Aryloligoaminen ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin mit einem aktivierten Aromaten und einer Base in einem Temperaturbereich von 0 bis 150 °C in Gegenwart einer Palladiumkomponente und eines Phosphanliganden umsetzt. Die Aryloligoamine werden einfach und in guten Ausbeuten erhalten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Arylloigoaminen

5 Aryl- und Heteroaryl-derivate, welche mehrere Amineinheiten aufweisen (im folgenden Arylloigoamine), sind seit längerem in verschiedenartigen Anwendungen im Einsatz. So können sie beispielsweise als Lochleiter in der Xerographie (siehe z.B. P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, Organic Photoreceptors for Imaging Systems, Marcel Dekker, Inc.), in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (siehe z. B. 10 J. Kido, Bull. Electrochem. 1994, 10, 1-13; DE-A- 197 11 714) und farbstoffsensibilisierten photovoltaischen Zellen (siehe z.B. DE-A 197 11 714) Verwendung finden.

15 Als besonders interessant haben sich dabei unter anderem Derivate des Spirobifluorens erwiesen (siehe z.B. DE-A 197 11714).

Arylloigoamine werden in der Regel über Varianten der Ullmann-Reaktion (J. March, Adv. Org. Chem. 4th Ed., S. 665, John Wiley & Sons, New York 1992) aufgebaut. So wird die Darstellung von beispielsweise 4,4',4''-Tris(N,N- 20 diphenylamino)triphenylamin (Shirota et al., Chem.Lett. 1989, 1145-1148) und Tris-(4-phenoxazin-10-yl-phenyl)-amin (Higuchi et al., Mol.Cryst.Liq.Cryst. 1994, 242, 127-134) über diese Route beschrieben. Auch zur Herstellung von Lochleitern auf Basis von Spiroverbindungen, wie N,N,N',N',N'',N''',N''''-Octaphenylspiro-9,9'-bifluoren-2,2',7,7'-tetramin (Salbeck et al., Book of Abstracts, 213th ACS National 25 Meeting, San Francisco 1997, 199) ist diese Reaktion beschrieben.

Allgemein gilt, daß die Herstellung von Arylloigoaminen gegenüber der von Arylmonoaminen erhöhte Schwierigkeiten mit sich bringt. So ist z.B. bekannt, daß Ullmann-Reaktionen unter optimalen Bedingungen mit ca. 80% Ausbeute 30 durchgeführt werden können. Wendet man dies auf eine Tri- oder Tetrakupplungsreaktion an, so kommt man bereits theoretisch nur noch auf 51 bzw.

41% Ausbeute, was zum einen die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt, zum anderen die Reinigung der Produkte erschwert.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Arylloigoamine einfach und in guten Ausbeuten durch direkte Kupplung eines primären oder sekundären Amins mit einem aktivierten Aromaten in Gegenwart einer Base, einer Palladiumkomponente und eines Phosphanliganden herstellen lassen.

Ein ähnliches Verfahren ist zwar aus der US-A 5,576,460 bekannt, es ist dort allerdings ausschließlich zur Darstellung von Arylmonoaminen beschrieben.

Zudem wird im einzigen Beispiel eine Ausbeute von lediglich 75 % erhalten, wodurch der Fachmann zu dem Schluß kommt, daß eine solche Methode zum Aufbau von Arylloigoaminen weniger geeignet ist als die Ullmann-Reaktion.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Arylloigoaminen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin mit einem aktivierten Aromaten und einer Base in einem Temperaturbereich von 0 bis 150°C in Gegenwart einer Palladiumkomponente und eines Phosphanliganden umsetzt.

Arylloigoamin bedeutet im Sinne der Erfindung eine Verbindung, die mindestens zwei an aromatische Gruppen gebundene Amineinheiten enthält.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen sind aktivierte Aromaten der allgemeinen Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

A ist ein aromatischer und/oder heteroaromatischer Rest mit 2 bis 200 C-Atomen, der mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Gruppen enthalten kann, wobei solche Gruppen dann kondensiert (beispielsweise

Anthracen, Triphenylen) oder unkondensiert (beispielsweise Biphenyl, Terphenyl, 1,3,5-Triphenylbenzol) sind;

R ist gleich oder verschieden NO_2 , CN, F, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, $-\text{CR}^1=\text{CR}^2$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, SiR^3R^4 , $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -Aryldiyl, $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -Heteroaryldiyl, Cyclohexylen, $-\text{NR}^5$ - ersetzt sein können, wobei Heteroatome nicht direkt aneinander geknüpft sein dürfen, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br ersetzt sein können;

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden H, CN, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -Aryl;

R^3, R^4 sind gleich oder verschieden $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -Aryl;

R^5 ist $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -Aryl;

X ist Cl, Br, I, Mesylat, Tosylat oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Perfluoralkylsulfonat;

m ist eine natürliche Zahl, wobei gilt $2 \leq m \leq y$;

n ist eine natürliche Zahl, wobei gilt $0 \leq n \leq y-m$;

y ist die Zahl der freien Valenzen am Grundkörper A;

Vorzugsweise haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

R ist gleich oder verschieden NO_2 , CN, F, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen.

X Cl, Br, I, Tosylat;

m $3 \leq m \leq y$;

Besonders bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

5

A ist Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Triphenylen, Biphenyl, Fluoren, Terphenyl, 1,3,5-Triphenylbenzol, Spiro-9,9'-bifluoren, 2,2',7,7'-Tetraphenylspiro-9,9'-bifluoren, 2,2',7,7'-Tetra(4'-biphenylyl)spiro-9,9'-biphenyl, 2,4,7,2',7'-Hexaphenylspiro-9,9'-bifluoren und 2,4,7,2',4',7'-Hexa(4'-biphenylyl)spiro-9,9'-bifluoren oder ein anderes Oligophenylensubstituiertes Derivat des Spiro-9,9'-bifluorens;

10

R ist gleich oder verschieden NO_2 , CN, F, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen.

15

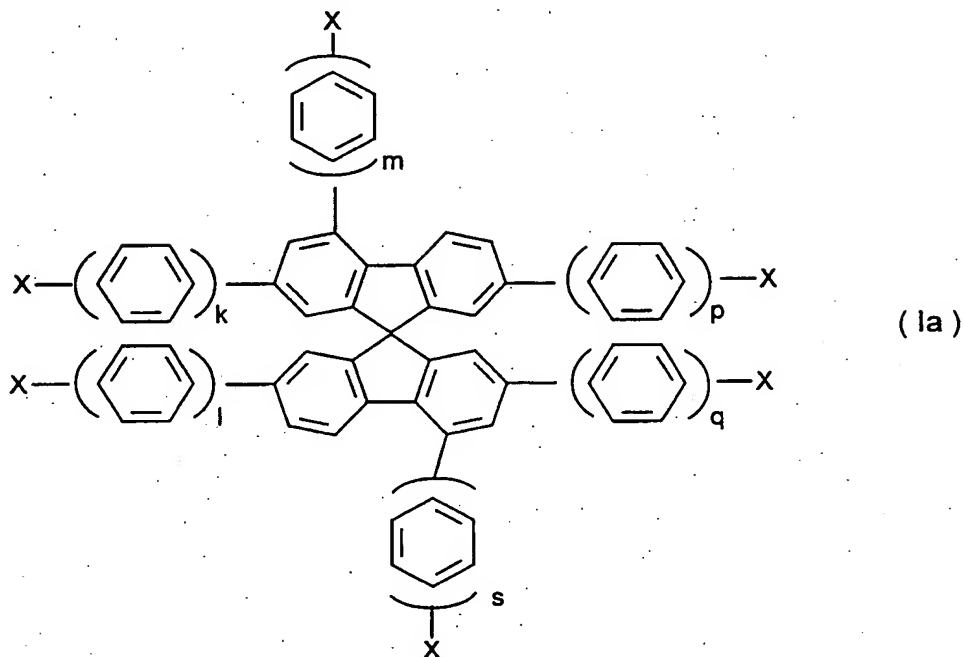
X ist Br, I ;

m ist 4, 5 oder 6 und

20

n ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Insbesondere bevorzugte aktivierte Aromaten der Formel (I) sind solche der Formel (Ia)



wobei

X gleich oder verschieden, Br, I oder H und

k, l, p, q, r, s 0, 1, 2, 3, 4

bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei, vorzugsweise mindestens vier, der Reste X Br oder I sind.

Bevorzugte Aminkomponenten sind solche der Formel (II),



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

R⁷, R⁸ sind gleich oder verschieden

a) H;

b) eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-

CO- , -CO-O- , -O-CO-O- , -CR¹=CR² , -C≡C- , SiR³R⁴ , C₄-C₁₀-Aryldiyl ,
C₄-C₁₀-Heteroaryldiyl, Cyclohexylen, -NR⁵- , wobei Heteroatome nicht direkt
aneinander geknüpft sein dürfen, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch
F, Cl, Br ersetzt sein können; wobei R¹ bis R⁵ die in der Formel (I)

angegebenen Bedeutungen haben;

- c) eine C₄-C₁₂-Aryl- oder Heteroarylgruppe die durch einen oder mehrere Reste
R substituiert sein kann, wobei R gleich oder verschieden die in der Formel (I)
angegebenen Bedeutungen hat.

Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie deren Bevorzugungen
ergeben sich aus den Edukten und deren Bevorzugungen.

Die Edukte des Verfahrens sind prinzipiell bekannt und entweder kommerziell
erhältlich oder nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie
beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart, aufgeführt sind, herstellbar.

Das Verhältnis der Edukte ist nicht kritisch und kann daher in weiterem Rahmen
variiert werden, bevorzugt ist ein Verhältnis aktivierte Gruppe zu Amin von 1: 0,8 bis
2, besonders bevorzugt 1: 1 bis 1,5.

Erfindungsgemäß werden die Ausgangsverbindungen, Amin und aktivierter Aromat,
in einer Kupplungsreaktion zu einem Arylloigoamin umgesetzt.

Zur Durchführung der Reaktion werden das Amin, der aktivierte Aromat, eine Base
und katalytische Mengen eines Phosphanliganden enthaltenden

Palladiumkatalysators bzw. ein Palladiumsalz und ein Phosphan in einem
Lösungsmittel aufgenommen und bei einer Temperatur von 0°C bis 150°C,
bevorzugt bei 30°C bis 140°C, besonders bevorzugt bei 50°C bis 120°C,

insbesondere bevorzugt bei 80°C bis 120°C für einen Zeitraum von 1 h bis 200 h,

bevorzugt 5 h bis 100 h, besonders bevorzugt 10 h bis 80 h, umgesetzt. Die

Aufarbeitung erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden,

beispielsweise durch Hydrolyse, Ausrühren, Phasenseparation und Abziehen des Lösungsmittels. Bevorzugt wird auch die Palladium-Komponente durch Ausrühren mit einem Komplexbildner entfernt. Hier eignet sich unter anderem Cyanid, Thiocyanat u.ä..

5 Das Rohprodukt kann dann nach dem Fachmann bekannten und dem jeweiligen Produkt angemessenen Methoden, z.B. durch Umkristallisation, Destillation, Sublimation, Zonenschmelzen, Schmelzkristallisation oder Chromatographie, aufgereinigt werden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen in einem Lösungsmittel durchgeführt, wobei auch ein Überschuß der Base oder eines Edukts, vorzugsweise der Aminkomponente, als solches Lösungsmittel dienen kann.

15 Bevorzugt ist die Verwendung eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel oder einer Mischung aus Wasser und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, wobei in diesem Fall vorzugsweise mindestens eines der organischen Lösungsmittel wasserunlöslich sein sollte.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, z. B. Diethylether, Dimethoxymethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexan, iso-Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ketone, z. B. Aceton, Ethylmethylketon, iso-Butylmethylketon, Amide, z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrile, z.B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, und Mischungen derselben.

30 Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, wie Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Ketone, wie Methylmethylketon, iso-Butylmethylketon, Amide, wie

Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, und Mischungen derselben.

Ganz besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, z. B. Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan, Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, tert.-Butanol und Mischungen derselben.

Beispiele für die Verwendung von Wasser und organischen Lösungsmitteln sind Mischungen aus Wasser und Toluol sowie Wasser, Toluol und Tetrahydrofuran.

Basen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Verwendung finden, sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkali- und Erdalkalimetallacetate, Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine.

Dies bedeutet, daß die eingesetzte Aminkomponente, einen entsprechenden Überschuß vorausgesetzt, auch als Base wirken kann.

Besonders bevorzugt sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate und Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate.

Insbesondere bevorzugt sind Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, sowie Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, wie Natriumethanolat und Natrium- oder Kalium-tert.-butanolat.

Die Base wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mit einem Anteil von 50 bis 500 Mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 250 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 75 bis 200 Mol-%, insbesondere 90 bis 120 Mol-%, bezogen auf vorhandene Mole N-H, eingesetzt.

Die Palladiumkomponente enthält Palladiummetall oder eine Palladium (0) oder (II) Verbindung.

Palladiumkomponente und Phosphanligand können als Komplex, z.B. als das u. a. bevorzugte $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, oder getrennt eingesetzt werden.

Als Palladiumkomponente eignen sich beispielsweise Palladiumverbindungen, wie
5 Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, Nitrilpalladiumhalogenide, Olefinpalladiumhalogenide, Palladiumhalogenide, Allylpalladiumhalogenide und Palladiumbiscarboxylate, bevorzugt Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, bis- η^2 -Olefinpalladiumdihalogenide, Palladium(II)halogenide, η^3 -Allylpalladiumhalogenid Dimere und Palladiumbiscarboxylate, ganz besonders
10 bevorzugt Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, $\text{Pd}(\text{dba})_2 \text{CHCl}_3$, Palladiumbisacetylacetonat, Bis(benzonitril)palladiumdichlorid, PdCl_2 , Na_2PdCl_4 , Dichlorobis(dimethylsulfoxid)palladium(II), Bis(acetonitril)palladiumdichlorid, Palladium-II-acetat, Palladium-II-propionat, Palladium-II-butanat und (1c,5c-Cyclooctadien)palladiumdichlorid.

15 Ebenso als Palladiumkomponente dienen kann Palladium in metallischer Form, im folgenden nur Palladium genannt, vorzugsweise Palladium in pulverisierter Form oder auf einem Trägermaterial, z.B. Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladium auf Bariumcarbonat, Palladium auf Bariumsulfat,
20 Palladium auf Aluminiumsilikaten, wie Montmorillonit, Palladium auf SiO_2 und Palladium auf Calciumcarbonat, jeweils mit einem Palladiumgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Palladium in pulverisierter Form, Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Barium- und/oder Calciumcarbonat und Palladium auf Bariumsulfat, jeweils mit einem Palladiumgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%
25 insbesondere bevorzugt ist Palladium auf Aktivkohle mit einem Palladiumgehalt von 5 oder 10 Gew.-%

Die Palladiumkomponente wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol-%, bezogen auf vorhandene N-H-Gruppen, eingesetzt.
30

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Phosphanliganden sind beispielsweise Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können.

Beispiele für im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbare Phosphane sind Trimethylphosphan, Tributylphosphan, Tricyclohexylphosphan, Triphenylphosphan, Tritolylphosphan, Tris-(4-dimethylaminophenyl)-phosphan, Bis(diphenylphosphano)methan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)-ferrocen.

Ganz besonders bevorzugt sind Triphenylphosphan, Tris(o-tolyl)phosphan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)-ferrocen, insbesondere Triphenylphosphan und Tris(o-tolyl)phosphan.

Für das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin geeignet sind wasserlösliche Phosphanliganden, die beispielsweise Sulfonsäuresalz- und/oder Sulfonsäurereste und/oder Carbonsäuresalz- und/oder Carbonsäurereste und/oder Phosphonsäuresalz und/oder Phosphonsäurereste und/oder Phosphoniumgruppen und/oder Peralkylammoniumgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Polyethergruppen mit geeigneter Kettenlänge enthalten.

Bevorzugte Klassen von wasserlöslichen Phosphanliganden sind mit den obigen Gruppen substituierte Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, Dialkylarylphosphane, Alkyldiarylphosphane und Heteroarylphosphane wie Tripyridylphosphan und Trifurylphosphan, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können.

Der Phosphanligand wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Anteil von 0,1 bis 20 Mol %, bevorzugt 0,2 bis 15 Mol %, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol %, insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Mol %, bezogen auf vorhandene N-H-
5 Gruppen, eingesetzt.

Es können gegebenenfalls auch Mischungen zweier oder mehrerer verschiedener Phosphanliganden eingesetzt werden.

Die Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich z.B. zur Verwendung in Elektrolumineszenzvorrichtungen, farbstoffsensibilisierten photovoltaischen Zellen
10 oder in der Xerographie, beispielsweise als Lochleitermaterialien.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

15 Beispiel 1:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren

2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (20,86 g, 33 mmol) und Diphenylamin (25,38
20 g, 150 mmol) wurden in Toluol (400 ml) vorgelegt und die Lösung mit N₂ gesättigt. Anschließend gab man Pd(OAc)₂ (311 mg, 1,5 mmol), P(o-Tolyl)₃ (0,913 g, 3 mmol) und die Base (NaO^tBu, 20,18 g, 210 mmol) zu. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgrün. Es wurde für 72 Stunden unter Rückfluß gerührt.

Nach Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde NaCN-Lösung zugeben
25 (ca 2 g NaCN in 200 ml Wasser) und ca. 60 min gerührt. Anschließend wurde dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend abgezogen. Man erhielt hellbraune Kristalle.

Diese wurden in 100 ml Dioxan und 5 ml Hydrazinhydrat umkristallisiert. Dieser
30 Vorgang wurde einmal wiederholt. Schließlich wurden die erhaltenen Kristalle mehrfach mit Hexan ausgerührt und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Man erhielt 19.3 g (59%) farbloses Pulver, welches gemäß HPLC eine Reinheit von größer 99.7% aufwies.

¹H NMR (CDCl₃, NH₂NH₂·H₂O): δ [ppm] = 7.45 (d, 4H, H-4, J = 8 Hz), 7.19 (m, 16 H, H-3'), 6.97 (m, 24 H, H-2', H-4'), 6.92 (dd, 4 H, H-3, J₁ = 2, J₂ = 8 Hz), 6.69 (d, 4 H, H-1, J = 2 Hz).

Die Verwendung von DPPF (Bis(diphenylphosphino)ferrocen) als Ligand führte zu einer Ausbeuteverschlechterung (45%; Reinheit: >99.9%), die Verwendung von BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) hingegen zu einer leichten Ausbeutesteigerung (62%; Reinheit: >99.7%).

Beispiel 2:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren

2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (13.9 g, 22 mmol) und 4,4'-Dimethoxydiphenylamin (22.98 g, 100 mmol) wurden in Toluol (250 ml) gelöst und die Lösung mit N₂ gesättigt. Die Lösung verfärbte sich braun. Anschließend gab man Pd(OAc)₂ (223 mg, 1 mmol) und P(o-Tolyl)₃ (608 mg, 2 mmol) zu. NaO^tBu (13.5 g, 140 mmol) wurde als Lösung in Dioxan (in 150ml) zugetropft. Die Lösung färbte sich beim Zutropfen langsam dunkelbraun. Die Lösung wurde unter Schutzgas für 72 Stunden am Rückfluß gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit H₂O hydrolysiert, die Wasserphase abgetrennt, mit NaCN-Lösung (3 g NaCN in 300ml Wasser) 2h ausgerührt und anschließend erneut die Wasserphase abgetrennt. Die organische Phase wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhielt ein schwarzes Öl, das mit der Zeit erstarrte. Es wurde in 50 ml Dioxan heiß gelöst in der Wärme mit 50 ml Ethanol versetzt und unter Rühren abgekühlt. Dabei fiel ein gelb-grüner Feststoff aus. Dieser wurde abgesaugt und mehrmals mit kleinen Portionen (je 2 ml) Dioxan nachgewaschen; bis die Farbe hellgelb war. Anschließend wurde nochmals aus ganz wenig Dioxan umkristallisiert (Zusatz von einigen Tropfen Hydrazinhydrat).

Es wurden 13.9 g (52%) fast farbloses Pulver erhalten, welches laut $^1\text{H-NMR}$ eine Reinheit von 99% aufwies.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): δ [ppm] = 7.36 (d, 4H, H-4, $J = 8$ Hz), 6.90 + 6.75 (AA'BB', jeweils 16 H, H-2', H-3'), 6.79 (dd, 4 H, H-3, $J_1 = 2$, $J_2 = 8$ Hz), 6.55 (d, 4 H, H-1, $J = 2$ Hz), 3.77 (s, 24 H, OMe).

Beispiel 3:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N-phenothiazinyl)-spiro-9,9'-bifluoren

Die Umsetzung wurde analog zu Beispiel 2 durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wurde nach Ausrühren mit NaCN-Lösung der entstandene Feststoff abgesaugt. Der erhaltene Feststoff wurde zunächst mit Aceton : Wasser : Hydrazinhydrat (70:15:3) ca. 1 Stunde ausgekocht und schließlich aus Chloroform : Ethanol (1:1) umkristallisiert. Man erhielt das reine Produkt (laut $^1\text{H-NMR}$ Reinheit >99%) als farbloses Pulver: 47% Ausbeute.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): δ [ppm] = 8.06 (d, 4H, H-4, $J = 8$ Hz), 7.43 (dd, 4 H, H-3, $J_1 = 2$, $J_2 = 8$ Hz), 7.08 (d, 4 H, H-1, $J = 2$ Hz), 6.96 (dd, 4 H, H-4', $J_1 = 1.5$, $J_2 = 7.5$ Hz), 6.71 (dt, 4 H, H-3', $J_1 = 1.2$, $J_2 = 7.5$ Hz), 6.47 (ddd, 4 H, H-2', $J_1 = 1.5$, $J_2 = 7.3$ Hz, $J_3 = 8.3$ Hz), 5.98 (dd, 4 H, H-1', $J_1 = 1.0$, $J_2 = 8.3$ Hz).

Beispiel 4:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-4-methylphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren

2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 4,4'-Dimethyldiphenylamin wurden analog zu Beispiel 2 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog. Nach Trocknung erhielt man 51% Produkt (Reinheit: >99.5% nach NMR).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): δ [ppm] = 7.39 (d, 4H, H-4, $J = 8$ Hz), 6.99 + 6.88 (AA'BB', jeweils 16 H, H-2', H-3'), 6.85 (dd, 4 H, H-3, $J_1 = 2$, $J_2 = 8$ Hz), 6.66 (d, 4 H, H-1, $J = 2$ Hz), 2.29 (s, 24 H, Me).

Beispiel 5:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N-phenyl-N-(3-methylphenyl)amino)-spiro-9,9'-bifluoren

5 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 3-Methyldiphenylamin wurden analog zu Beispiel 1 umgesetzt. Als Ligand wurde DPPF verwendet. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog, jedoch erwies sich das Produkt als deutlich schwerer reinigbar. So wurde zunächst zweimal über eine Kieselgelsäule filtriert und anschließend zunächst aus Ethylacetat/Methanol (2:1), dann mehrfach aus Dioxan umkristallisiert.
10 Nach Trocknung erhielt man 26% Produkt (Reinheit: >99.9% nach HPLC).

¹H NMR (CDCl₃, NH₂NH₂·H₂O): δ [ppm] = 7.43 (d, 4H, H-4, J = 8 Hz), 7.18 + 6.97 + 6.94 (AA'BB'C, 8 + 8 + 4 H, H-3', H-2', H-4'), 7.08 (t, 4 H, H-5'', J = 7 Hz), 6.89 (dd, 4 H, H-3, J₁ = 2, J₂ = 8 Hz), 6.84 (s (br), 4 H, H-2''), 6.78 (m, 8 H, H-4'', H-6''), 6.68 (d, 4 H, H-1, J = 2 Hz), 2.22 (s, 12 H, Me).

Beispiel 6:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-4-biphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren

20 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 4,4'-Biphenylamin wurden analog zu Beispiel 2 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog.
Nach Trocknung erhielt man 31% Produkt (Reinheit: >99.7% nach HPLC).

¹H NMR (CDCl₃, NH₂NH₂·H₂O): δ [ppm] = 7.53 (d, 4H, H-4, J = 8 Hz), 7.51 + 7.37 + 7.28 (AA'BB'C, 16 + 16 + 8 H, H-2'', H-3'', H-4''), 7.42 + 7.12 (AA'BB', jeweils 16 H, H-2', H-3'), 7.03 (dd, 4 H, H-3, J₁ = 2, J₂ = 8 Hz), 6.86 (d, 4 H, H-1, J = 2 Hz).

Beispiel 7:

Herstellung von 2,2',7,7'-Tetrakis(N-phenyl-N-(2-naphthyl)amino)-spiro-9,9'-bifluoren

2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 2-Naphthylphenylamin wurden analog zu

Beispiel 5 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog, das Produkt erwies sich ebenfalls als schwer reinigbar. So wurde zunächst zweimal über eine

Kieselgelsäule filtriert und dann mehrfach aus Dioxan/Methanol umkristallisiert.

Nach Trocknung erhielt man 35% Produkt (Reinheit: >99.7% nach HPLC).

^1H NMR (CDCl_3 , $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): δ [ppm] = 7.75 (dd, 4 H, H-5_{NP}, $J_1 = 2$, $J_2 = 7$ Hz), 7.67 (d, 4 H, H-4_{NP}, $J = 9$ Hz), 7.53 (dd, 4 H, H-8_{NP}, $J_1 = 2$, $J_2 = 7.5$ Hz), 7.44 (d, 4H, H-4, $J = 8$ Hz), 7.35 (m, 12 H, H-1_{NP}, H-6_{NP}, H-7_{NP}), 7.23 + 7.08 + 7.03 (AA'BB'C, 8 + 8 + 4 H, H-3_{PH}, H-2_{PH}, H-4_{PH}), 7.19 (dd, 4 H, H-3_{NP}, $J_1 = 2$, $J_2 = 8.8$ Hz), 6.95 (dd, 4 H, H-3, $J_1 = 2$, $J_2 = 8$ Hz), 6.76 (d, 4 H, H-1, $J = 2$ Hz).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Arylolygoaminen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin mit einem aktivierten Aromaten und einer Base in einem Temperaturbereich von 0 bis 150°C in Gegenwart einer Palladiumkomponente und eines Phosphanliganden umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen aktivierten Aromaten der allgemeinen Formel (I) einsetzt,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

A ist ein aromatischer und/oder heteroaromatischer Rest mit 2 bis 200 C-Atomen, der mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Gruppen enthalten kann, wobei solche Gruppen dann kondensiert sind;

R ist gleich oder verschieden NO₂, CN, F, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CR¹=CR², -C≡C-, SiR³R⁴, C₄-C₁₀-Aryldiyl, C₄-C₁₀-Heteroaryldiyl, Cyclohexylen, -NR⁵- ersetzt sein können, wobei Heteroatome nicht direkt aneinander geknüpft sein dürfen, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br ersetzt sein können;

R¹, R² sind gleich oder verschieden H, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₄-C₁₀-Aryl;

R³, R⁴ sind gleich oder verschieden C₁-C₁₂-Alkyl, C₄-C₁₀-Aryl;

R⁵ ist C₁-C₁₂-Alkyl, C₄-C₁₀-Aryl;

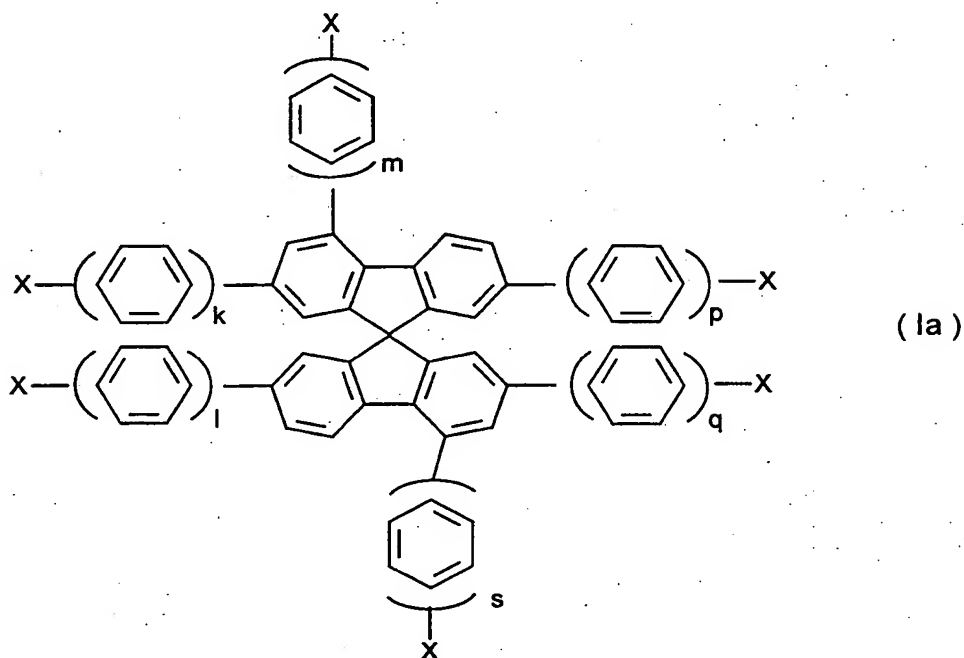
X ist Cl, Br, I, Mesylat, Tosylat oder C₁-C₁₂-Perfluoralkylsulfonat;

m ist eine natürliche Zahl, wobei gilt 2 ≤ m ≤ y;

17

- n ist eine natürliche Zahl, wobei gilt $0 \leq n \leq y-m$;
 y ist die Zahl der freien Valenzen am Grundkörper A.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als
 5 aktivierten Aromaten eine Verbindung der Formel (Ia) einsetzt,



wobei

X gleich oder verschieden, Br, I oder H und

k, l, p, q, r, s 0, 1, 2, 3, 4

10 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste X Br oder I sind.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Aminkomponente der Formel (II) einsetzt,



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

R⁷, R⁸ sind gleich oder verschieden

a) H;

- b) eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$; $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CR}^1=\text{CR}^2$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, SiR^3R^4 , $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-Aryldiyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-Heteroaryldiyl}$, Cyclohexylen, $-\text{NR}^5-$, wobei Heteroatome nicht direkt aneinander geknüpft sein dürfen, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br ersetzt sein können; wobei R^1 bis R^5 die in der Formel (I) in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben;
- c) eine $\text{C}_4\text{-C}_{12}\text{-Aryl-}$ oder Heteroarylgruppe die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, wobei R gleich oder verschieden die in der Formel (I) in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen hat.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Verhältnis aktivierte Gruppe am Aromaten zu Amin von 1 : 0,8 bis 2, bevorzugt 1 : 1 bis 1,5, wählt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Base aus der Gruppe Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkali- und Erdalkalimetallacetate, Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate und primäre, sekundäre und tertiäre Amine einsetzt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Palladiumkomponente Palladiummetall, eine Palladiumverbindung oder einen Palladiumkomplex, der einen Phosphanliganden enthält, einsetzt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Palladiumkomponente mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol-%, bezogen auf vorhandene N-H-Gruppen, einsetzt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Phosphanliganden aus der Gruppe Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane einsetzt, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können.

10. Verwendung von Arylloligoaminen, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, in Elektrolumineszenzvorrichtungen, farbstoffsensibilisierten photovoltaischen Zellen und in der Xerographie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C209/10 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BARAÑANO ET AL.: "Nickel and Palladium-Catalyzed Cross-Couplings that Form Carbon-Heteroatom and Carbon-element Bonds" CURRENT ORGANIC CHEMISTRY, vol. 1, no. 3, 1997, pages 287-305, XP002085730 see page 288, right-hand column - page 291, right-hand column; tables 3-6	1-9
X	US 5 576 460 A (BUCHWALD STEPHEN L ET AL) 19 November 1996 cited in the application see column 5; example 15	1-9
P, X	EP 0 802 173 A (TOSOH CORP) 22 October 1997 see claims 1-8	1, 2, 4-9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1998

Date of mailing of the international search report

16/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arias-Sanz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 98/05398

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 846 676 A (HOECHST AG) 10 June 1998 see the whole document	1,2,4-9
X	EP 0 611 148 A (TDK CORP ;SHIROTA YASUHIKO (JP)) 17 August 1994 see claims 1-10	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05398

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5576460 A	19-11-1996	NONE	
EP 0802173 A	22-10-1997	JP 10139742 A JP 10081667 A	26-05-1998 31-03-1998
EP 0846676 A	10-06-1998	DE 19650213 A JP 10195031 A US 5831128 A	10-06-1998 28-07-1998 03-11-1998
EP 0611148 A	17-08-1994	DE 69410655 D JP 7097355 A US 5508136 A	09-07-1998 11-04-1995 16-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05398

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C209/10 H01B1/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C H01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BARAÑANO ET AL.: "Nickel and Palladium-Catalyzed Cross-Couplings that Form Carbon-Heteroatom and Carbon-element Bonds" CURRENT ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 1, Nr. 3, 1997, Seiten 287-305, XP002085730 siehe Seite 288, rechte Spalte - Seite 291, rechte Spalte; Tabellen 3-6	1-9
X	US 5 576 460 A (BUCHWALD STEPHEN L ET AL) 19. November 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 5; Beispiel 15	1-9
P, X	EP 0 802 173 A (TOSOH CORP) 22. Oktober 1997 siehe Ansprüche 1-8	1,2,4-9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. November 1998		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/12/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Arias-Sanz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/05398

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 846 676 A (HOECHST AG) 10. Juni 1998 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4-9
X	EP 0 611 148 A (TDK CORP ;SHIROTA YASUHIKO (JP)) 17. August 1994 siehe Ansprüche 1-10 -----	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/05398

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5576460 A	19-11-1996	KEINE	
EP 0802173 A	22-10-1997	JP 10139742 A	26-05-1998
		JP 10081667 A	31-03-1998
EP 0846676 A	10-06-1998	DE 19650213 A	10-06-1998
		JP 10195031 A	28-07-1998
		US 5831128 A	03-11-1998
EP 0611148 A	17-08-1994	DE 69410655 D	09-07-1998
		JP 7097355 A	11-04-1995
		US 5508136 A	16-04-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)